

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ (МОНТМОРИЛЛОНИТОВ, ИЛЛИТОВ) МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА

Ощепкова А.В.<sup>1,2</sup>, Бычинский В.А.<sup>1,2</sup>, Чудненко К.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, [oshepkova-anasta@mail.ru](mailto:oshepkova-anasta@mail.ru)

<sup>2</sup>Иркутский государственный университет, г. Иркутск

Смешанослойные алюмосиликаты широко распространены в земной коре. Они являются основными компонентами глинистых пород и почв, образующихся в процессах выветривания. Взаимосвязь между кристаллической структурой и условиями образования минералов позволяет использовать глинистые минералы как индикаторы палеоклимата [Кузьмин и др., 2000; Солотчина, 2009]. Часть слоистых силикатов изучаемых озерных осадков образовались в эндогенных условиях и несутся в озеро с обломочным материалом (мусковит, хлориты), часть – продукты выветривания и фиксируют в структуре особенности процесса их образования (иллиты, иллит-сметиты, каолинит).

Основной метод определения глинистых минералов – рентгенофазовый анализ (XRD). Однако дифракционные спектры таких образцов крайне невыразительны, имеют низкие интенсивности линий, высокий фон. Следует отметить, что данные XRD-анализа слабо согласуются с данными химического состава осадка, что связано в первую очередь со способом представления итоговой информации рентгенофазового анализа.

Определение качественного и количественного соотношения минералов в осадках возможно с помощью программного комплекса «Селектор», основанного на минимизации свободной энергии [Карпов, 1981; Чудненко, 2010]. Этот метод был применен к осадкам озера Байкал [Ощепкова, Кузьмин, Бычинский, 2013]. Термодинамическое моделирование позволяет использовать для расчета реальный, а не нормативный состав глинистых минералов в виде модели твердых растворов. Нами была использована модель идеального твердого раствора для определения соотношения между минеральными фазами иллита, иллит-сметита, хлорита [Ощепкова и др., 2015].

Сводные условные стехиометрические формулы глинистых минералов рассчитываются автоматически на основании мольных термодинамически равновесных миналов. Таким образом исключается предопределенность получаемых решений, а точность зависит от списка миналов, включенных в

твердый раствор глинистых минералов и независимых параметров состояния системы (температура, давление, химический состав системы вода – донные отложения).

Ранее был смоделирован минеральный состав для интервалов, формирующихся в теплом и холодном климате [Ощепкова и др., 2015; Маркова и др., 2018]. Для проверки различий в формулах и термодинамических свойствах рассчитаны средние составы глини по теплым и холодным интервалам из осадков Академического хребта (скв. BDP-98) и Селенгино-Бугульдейской перемычки (st.24GC) (табл. 1). В модель включено 379 зависимых компонента, в том числе 223 твердые фазы, и использованы твердые растворы иллитов, монтмориллонитов, хлоритов, карбонатов и полевых шпатов, термодинамические свойства которых взяты из работы [Helgeson, 1985].

Установлено, что иллиты, образовавшиеся в теплую эпоху, отличаются более низким содержанием железа, кремния и более высокими содержаниями калия, кальция и магния в сравнении с иллитами холодных эпох (табл. 1). Это согласуется с высоким содержанием в осадке полевых шпатов и свидетельствует о более низкой интенсивности процессов химического выветривания в ледниковые периоды. Монтмориллониты, поступающие в донные отложения озера Байкал в теплый период, характеризуются более высоким содержанием калия, кальция, железа и алюминия.

Рассчитанные стандартные термодинамические потенциалы слоистых алюмосиликатов, формирующихся в холодные и теплые эпохи, различаются (табл. 1). Для теплых эпизодов характерны более низкие значения термодинамических потенциалов глинистых минералов, свидетельствующие об их более высокой стабильности, следовательно, они формировались в равновесных, а не метастабильных условиях химического выветривания горных пород. Мусковит, хлорит и кварц, присутствующие в породах бассейна сноса, меньше подвержены изменению в процессах выветривания, поэтому их химический состав и термодинамические свойства в рамках предложенных моделей приняты неизменными.

Таблица 1. Стехиометрические формулы и термодинамические свойства смешаннослойных алюмосиликатов осадков оз. Байкал (скв. BDP-98 и st.24GC)

Скважина	Сводная формула	$\Delta G_{f298.15}$ (кДж/моль)	$\Delta H_{f298.15}$ (кДж/моль)	$S^\circ$ (Дж/моль К)
<b>Иллиты теплых периодов</b>				
BDP-98	$K_{0.69}Na_{0.011}Ca_{0.093}Fe_{0.418}Mg_{0.225}Al_{1.961}Si_{3.424}O_{10}(OH)_2$	-5382	-5756	293
st.24GC	$K_{0.697}Na_{0.01}Ca_{0.088}Fe_{0.427}Mg_{0.211}Al_{1.967}Si_{3.425}O_{10}(OH)_2$	-5382	-5755	293
<b>Иллиты холодных периодов</b>				
BDP-98	$K_{0.789}Na_{0.001}Ca_{0.009}Fe_{0.548}Mg_{0.021}Al_{2.058}Si_{3.43}O_{10}(OH)_2$	-5377	-5748	305
st.24GC	$K_{0.7}Na_{0.01}Ca_{0.085}Fe_{0.431}Mg_{0.204}Al_{1.97}Si_{3.425}O_{10}(OH)_2$	-5381	-5754	297
<b>Монтмориллониты теплых периодов</b>				
BDP-98	$Ca_{0.165}Fe_{1.991}Mg_{0.002}Al_{0.336}Si_{3.671}O_{10}(OH)_2$	-4522	-4885	283
st.24GC	$Ca_{0.165}Fe_{1.993}Mg_{0.001}Al_{0.335}Si_{3.671}O_{10}(OH)_2$	-4521	-4884	283
<b>Монтмориллониты холодных периодов</b>				
BDP-98	$Ca_{0.165}Fe_2Al_{0.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$	-4518	-4881	282
st.24GC	$Ca_{0.165}Fe_{1.993}Mg_{0.001}Al_{0.335}Si_{3.671}O_{10}(OH)_2$	-4520	-4883	282

Таким образом, предложена методика расчета минерального состава осадочных отложений по данным химического анализа, которая учитывает особенности стехиометрии и условия формирования глинистых минералов и позволяет расширить базу термодинамических данных.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант № 19-05-00172) и в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.130.3.2. (0350-2016-0033).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск : Наука, 1981. 247 с.
2. Кузьмин М.И., Солотчина Э.П., Василевский А.Н. и др. Глинистые минералы донных осадков озера Байкал как индикатор палеоклимата // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 10. С. 1347–1359.
3. Маркова Ю.Н., Ощепкова А.В., Кузьмин М.И. и др. Влияние изменений климата позднего плейстоцена– голоцена на состав донных отложений Селенгино-Бугульдейской перемычки озера Байкал // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2018. Т.26. №3. С. 109-116.
4. Ощепкова А.В., Кузьмин М.И., Бычинский В.А. Реконструкция минерального состава глубоководных байкальских осадков на основе их химического состава // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Науки о Земле». 2013. Т. 6. № 1. С. 122-132.
5. Ощепкова А.В., Кузьмин М.И., Бычинский В.А. и др. Модели твердых растворов для расчета минерального состава донных осадков озера Байкал: новый подход к палеоклиматическим реконструкциям // Доклады Академии наук. 2015. Т. 461. № 4. С. 447-450.
6. Солотчина Э.П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания. Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2009. 234 с.
7. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Изд-во «Гео», 2010. 287 с.
8. Helgeson H.C. Thermodynamics of minerals, reactions, and aqueous solutions at high pressures and temperatures // American Journal of Science. 1985. V. 285(9). P. 845–855.